

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Morphosyntheses of nanoporous silicas from homogeneous solutions

均一溶液からのナノポーラスシリカの形態合成

## 申請者

氏名

志村	直紀
Naoki	SHIMURA

専攻・研究指導  
(課程内のみ)

環境資源及材料理工学専攻 鈹物物理化学研究

2006 年 12 月

多孔質シリカは吸着剤や触媒担体など幅広い分野で利用されている。その機能の制御のために、また基礎科学的な興味からも、多孔質シリカの細孔構造の設計と評価、粒子形態の制御に関する研究が、現在に至るまで盛んに行われている。1990年に、界面活性剤とシリケートとの協奏的相互作用により、界面活性剤の集合体がシリカによって固定された界面活性剤-シリカナノ構造体が得られ、そこから界面活性剤を除去することにより、従来の多孔質シリカの常識を覆すような大きな比表面積（約  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）を有するナノ多孔質シリカが合成され、これを契機に界面活性剤を鋳型としたナノ多孔質シリカの細孔径制御と細孔構造の評価、機能化、応用に関する非常に多くの研究が行われるようになった。このような合成法は、界面活性剤の集合体が細孔の鋳型となる細孔形成機構から、超分子鋳型法と呼ばれる。超分子鋳型法を用いることによりゼオライトでは実現できない細孔径  $2\text{-}10 \text{ nm}$  のナノ多孔質シリカが合成できるようになった。これらは触媒、吸着剤から光学、医学分野に至る非常に幅広い分野での応用が模索されている。

1994年に均一な前駆溶液を平坦な基板にキャスト・乾燥することで、界面活性剤とシリカの複合体を薄膜として調製する方法(溶媒揮発法)が開発され、これを機にナノ多孔質シリカの形態制御に関する研究が本格化した。膜に加えて、モノリス、ファイバー、球状粒子などの形態が得られ、その形態制御により、実用材料への可能性が高まった。製造方法の工夫、さらに精密な形態制御、形態の多様性など課題は多く、形態の自在設計に向けた研究は興味深いものである。

本研究は、シリカ源となるテトラアルコキシシランと界面活性剤を含む均一溶液からの基材（支持体）への析出を利用して、ナノ多孔質シリカの形態を自在に設計することを可能とするものである。ナノメートルからセンチメートルスケールの基材を用い、ナノ多孔質シリカとのハイブリッド材料の合成や、基材を形態制御のために利用し、基材を乗り除いてナノ多孔質シリカの合成を行ったものである。

**第一章**は序章であり、ナノ多孔質シリカに関する研究背景及び本研究の目的に関して述べている。

**第二章**では、酸性の出発溶液からの溶媒揮発法によるナノ多孔質シリカの自己保持性膜の合成について述べている。テトラエトキシシラン(以下 **TEOS** と略す)と第四級アンモニウム塩を含む均一溶液をポリエチレン製の膜上にキャストし、溶媒を揮発させたものを剥がしとるという簡便な操作で透明性の高い数十マイクロメートルの厚さの自立性の膜を得ることができた。出発溶液にアルミニウム源として塩化アルミニウムを加える ( $\text{Si/Al}=50,20,10$ ) ことにより、ナノ多孔質シリカアルミナ膜の合成も可能となった。 $^{27}\text{Al}$  NMR による評価によって、膜中には四配位のアルミニウムが存在することが明らかとなり、これらは酸点として触媒反応や包接反応を行う際に有効である。細孔径は  $2.4\text{-}2.6$

nm、比表面積は  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上であり、室温で原料を混合した溶液を乾燥するだけのプロセスでセンチメートルオーダーの広い面積の試料を得られたことにも意義がある。

第三章から第五章では塩基性水溶液からのナノ多孔質シリカの支持体表面への析出を検討した。第三章は、平滑支持体への膜の析出について述べたものである。ナノ多孔質シリカ膜は合成法の殆どは酸性溶液からのものであり（本論文第二章も含む）、耐酸性に乏しい基板は使えないという限界があった。本研究では、TEOS と第四級アンモニウム塩を含むアンモニア塩基性メタノール溶液からのナノ多孔質シリカ薄膜(膜厚 100 nm 程度)を基板へ析出させることに成功した。膜が均一溶液から析出するため、複雑な形状の基板への応用も可能である。また Polytetrafluoroethylene やポリカーボネートなど、シリカとの接合が難しい材料にも膜を形成できることが明らかになり、有機ポリマー材料の表面改質方法としても期待できる。合成条件の違いが生成物の表面特性に影響を及ぼす可能性もあり、本研究で開発した方法で合成する膜の機能にも興味をもたれる。

第四章は、第三章で述べた方法を発展させ、ナノ多孔質シリカ膜の粉体表面への析出について述べるものである。無機粉体を核として、これをナノ多孔質シリカで被覆することにより、ナノ多孔質シリカの機能を付与したハイブリッド粉体を得ることを目的とした。核としてハイドロタルサイト、酸化亜鉛、酸化チタンを用いた。層状複水酸化物の一種であるハイドロタルサイトは六角板状粒子であり、その陰イオン吸着特性から、吸着剤などに利用されている。ナノ多孔質シリカとの複合化により、ナノ多孔質シリカによる吸着特性を複合した、より高度な吸着材料となる可能性がある。酸化チタン、酸化亜鉛の場合はナノ多孔質シリカ被覆による反応選択性の付与を期待した。酸化亜鉛は酸や塩基に弱いことが知られており、ナノ多孔質シリカで被覆することにより、耐酸・塩基性の向上も期待できる。第三章と同様の均一溶液に核となる粉体を混合し被覆を行った。2 nm 程度の細孔を有するナノ多孔質シリカで粒子サイズ数  $\mu\text{m}$  のハイドロタルサイト及び酸化亜鉛と、約 50 nm の酸化チタンを被覆することに成功した。電子顕微鏡によりハイドロタルサイト、酸化亜鉛は約 100 nm、酸化チタンは約 5 nm のナノ多孔質シリカが均一の厚さで被覆されているのを確認した。さらにポリスチレン粒子の表面にもナノ多孔質シリカを析出させることができた。以上より、本合成法は粒子サイズに関わらず、酸化物、水酸化物、有機物をナノ多孔質シリカで被覆したハイブリッド粒子の合成に汎用性があることが示された。またハイドロタルサイトを酸で除去することにより、ハイドロタルサイトの形態を転写したナノ多孔質シリカ中空粒子(六角板)を得た。粒子の異方性から、化粧品などの塗布に関する材料への応用が期待できる。このようなナノ多孔質シリカとのハイブリッド粒子やナノ多孔質シリカ中空粒子はナノ多孔質シリカの応用範囲を一層広めると考えられる。

**第五章**では、コロイド結晶やクロマトグラフィーの固定相などへの応用において有用なナノ多孔質シリカ真球状粒子の合成について述べた。第三章、第四章で述べた固体への析出の実験に用いたものと同じ均一溶液を静置することにより、サイズの揃ったナノ多孔質シリカ真球状粒子得られた。粒子成長の速度を抑制するため低温(3℃)でナノ多孔質シリカ球状粒子の合成を行い、成長初期段階で成長した粒子がナノ構造を変化させながら、前駆溶液中のシリカ源を全て消費するまで成長することを明らかにした。”Stöber 法”と呼ばれる単分散球状シリカの合成法と超分子鑄型法を組み合わせた本合成法では、前駆溶液の組成により粒子サイズが敏感に変化する。前駆溶液の組成(第四級アンモニウム塩、TEOS、メタノール、アンモニア、水)を系統的に変化させ、狭い粒径分布を損なうことなく広い範囲(0.01-2.1 μm)で粒子サイズ制御が正確に行えるようになった。鑄型である第四級アンモニウム塩のアルキル鎖長の調節、焼成温度、合成後にアンモニア蒸気に曝すことなどによる細孔径制御が可能となり、真球状の形態を維持したまま、細孔径を 1.6-2.8 nm の範囲で制御することにも成功した。

**第六章**は結論であり、本研究により明らかとなった事実を総括した。本研究では、シリカ源、界面活性剤を含む均一溶液からナノ多孔質シリカの形態合成を行い、膜、真球状粒子などを従来の研究より高精度に形態設計することに成功した。また粉体表面へのナノ多孔質シリカの析出についても広く適用できる方法論を開発し、酸化亜鉛、酸化チタンなどの機能粉体の表面設計を行った。以上の成果はナノ多孔質シリカの新しい合成方法を提示したばかりでなく、形態の自在設計への道を示したものである。

## 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
原著論文 ○	Preparation of surfactant templated nanoporous silica spherical particles by the Stöber method. Effect of solvent composition on the particle size, Journal of Material Sciences, 掲載決定, <u>Naoki SHIMURA</u> and Makoto OGAWA.
原著論文 ○	Deposition of thin mesoporous silica films on glass substrates from basic solution, Journal of Colloid and Interface Science, 2006 年 11 月, <u>Naoki SHIMURA</u> and Makoto OGAWA.
原著論文 (速報) ○	Deposition of thin nanoporous silica layers on solid surfaces, Chemistry of Materials, 2006 年 4 月, Makoto OGAWA, <u>Naoki SHIMURA</u> , and André Ayrál.
原著論文 ○	Growth of nanoporous silica spherical particles by the Stöber method combined with supramolecular templating approach, Bulletin of Chemical Society of Japan, 2005 年 6 月, <u>Naoki SHIMURA</u> and Makoto OGAWA.
原著論文 ○	Preparation of Aluminum-Containing Self-Standing Mesoporous Silica Films, Bulletin of Chemical Society of Japan, 2004 年 8 月, <u>Naoki SHIMURA</u> and Makoto OGAWA.
その他 ○	超分子鋳型法を用いたメソポーラスシリカ膜の合成, 科学と工業(解説記事), 2003 年 11 月, <u>志村 直紀</u> , 小川 誠.

# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
学会発表	ナノポーラスシリカ真球状粒子の水への分散，第 45 回セラミックス基礎科学討論会，2007 年 1 月（発表決定），神原久美子， <u>志村直紀</u> ，小川 誠
学会発表	酸化チタン微粒子の多孔質シリカによる被覆，第 45 回セラミックス基礎科学討論会，2007 年 1 月（発表決定），加藤梨紗， <u>志村直紀</u> ，小川 誠
学会発表	ナノポーラスシリカ真球状粒子の合成，第 25 回無機高分子研究討論会，2006 年 11 月，神原久美子， <u>志村直紀</u> ，岡田友彦，小川 誠
学会発表	真球状ポーラスシリカ粒子の合成，第 59 回コロイドおよび界面化学討論会，2006 年 9 月，柴 弘太， <u>志村直紀</u> ，岡田友彦，小川 誠
学会発表	Preparation of mesoporous silica platy particles by using Mg-Al LDH particles as morphology template, 13th International Clay Conference, 2005 年 8 月， <u>N. SHIMURA</u> and M. OGAWA.
学会発表	Preparation of mesoporous silica coating films by the Stöber method combined with supramolecular templating approach, E-MRS 2005 Spring Meeting, 2005 年 5 月， <u>N. SHIMURA</u> and M. OGAWA.
学会発表	真球状ナノポーラスシリカの合成，第 20 回ゼオライト研究発表会，2004 年 11 月， <u>志村直紀</u> ，小川 誠．
学会発表	ナノポーラスシリカ真球状粒子の合成，第 23 回 無機高分子研究討論会，2004 年 11 月， <u>志村直紀</u> ，小川 誠．
学会発表	粒子サイズと粒度分布を制御した球状メソポーラスシリカの合成，日本化学会第 84 春季年会，2004 年 3 月， <u>志村直紀</u> ，小川 誠．
学会発表	Photoisomerization of an Azobenzene in Aluminum-Containing Mesoporous Silica Films, The 6th AIST international symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, 2003 年 10 月，Shinsuke ICHIMURA, <u>Naoki SHIMURA</u> , and Makoto OGAWA.
学会発表	自己保持性多孔質シリカの合成と性質，日本化学会第 81 春季年会，2002 年 3 月， <u>志村直紀</u> ，小川 誠．
学会発表	自己保持性メソポーラスシリカ膜の合成，第 17 回ゼオライト研究発表会，2001 年 11 月， <u>志村直紀</u> ，小川 誠．
学会発表	超分子鋳型法を用いた透明多孔質 TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 膜の合成，第 54 回コロイドおよび界面化学討論会，2001 年 9 月， <u>志村直紀</u> ，小川 誠．

# 研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）